

UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

**LIGANZI MACROCICLICI (PERAZA COROANĂ)
ȘI NOI COMPLECȘI AI ACESTORA CU METALE TRANZIȚIONALE**

TEZA DE DOCTORAT

Mihaela Cecilia VLASSA

**Conducător științific:
Prof. Dr. Cristian SILVESTRU**

Cluj-Napoca

2011

UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

**LIGANZI MACROCICLICI (PERAZA COROANĂ)
ȘI NOI COMPLECȘI AI ACESTORA CUMETALE TRANZIȚIONALE**

TEZA DE DOCTORAT

REZUMAT

Doctorand

Mihaela Cecilia VLASSA

Conducător științific:

Prof. Dr. Cristian SILVESTRU

COMISIA:

PREȘEDINTE

Conf. Dr. Cornelia MAJDIK, Decanul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea "BABEȘ-BOLYAI", Cluj-Napoca

REFERENȚI

Prof. dr. Ionel MANGALAGIU, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", Iași

Prof. dr. Lelia CIONTEA, Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca

Prof. dr. Maria CURTUI, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca

Susținerea : 27th Octombrie 2011

ABREVIERI

Ac	acetil
BET	suprafața specifică
BzN ₆	3,10-dibenzil-1,3,5,8,10,12-hexaazaciclotetradecan
bpactde	1,2-bis(1,3,5,8,12-pentaazaciclotetradecan-3-il)etan
bpactdb	1,4-bis(1,3,5,8,12-pentaazaciclotetradecan-3-il)butan
4,4'-bipy	4,4'-bipiridil
ChN ₄	6,15-dimetildocosahidrobenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazaciclotetradecan
ciclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan
ciclen	1,4,7,10-tetrazaciclododecan
dap	2,3-diaminopropan
DEF	N,N'-dietilformamidă
dmdocosan	3,4-dimetil-2,6,13,17-tetraazatriciclo[14,4,0 ^{1.18} ,0 ^{7.12}]docosan
DMF	N,N'-dimetilformamidă
DMSO	dimetilsulfoxid
<i>N-rac</i> -dmtacdd	<i>N-rac</i> -5,12-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dienă
<i>N-dl</i> -dmtacdd	<i>N-dl</i> -5,12-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dienă
ebsi	etilenbis(salicilimină)
EtN ₆	3,10-dietil-1,3,5,8,10,12-hexaazaciclotetradecan
hatco	1,3,6,8,11,14-hexaazatriciclooctadecan
H ₄ atc	acid adamantan-1,3,5,7-tetracarboxilic
H ₂ (<i>trans</i> -1,4-bd)	acid (<i>E</i>)-hex-3-enedioic (<i>trans</i> -buten-1,4-dicarboxilic)
H ₂ (1,2-bdc)	acid benzen-1,2-dicarboxilic
H ₂ (1,3-bdc)	acid izoftalic (acid benzen-1,3-dicarboxilic)
H ₂ (1,3-bdc-5-OH)	acid 5-hidroxi-izoftalic (acid benzen-5-hidroxi-1,3-dicarboxilic)
H ₂ (1,4-bdc)	acid benzen-1,4-dicarboxilic (acid tereftalic)
H ₂ bpdc	acid (1,1'-bifenil)-4,4'-dicarboxilic
H ₂ bpdes	acid 2,2'-[(1,1'-bifenil)-4,4'-diil]dietinsulfonic
H ₄ (2,2',6,6'-bptc)	acid 1,1'-bifenil-2,2',6,6'-tetracarboxilic
H ₄ (3,3',5,5'-bptc)	acid 1,1'-bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxilic
H ₂ bpydc	acid (2,2'-bipyridine)-5,5'-dicarboxilic
H ₂ bqdc	acid (2,2'-biquinoline)-4,4'-dicarboxilic
H ₃ (1,3,5-btb)	acid 5'-(4-carboxifenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic
H ₃ (1,3,5-btc)	acid benzen-1,3,5-tricarboxilic
H ₄ (1,2,4,5-btetc)	acid benzen-1,2,4,5-tetracarboxilic
H ₃ (1,3,5-ctc)	acid <i>cis,cis</i> -(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i> ,5 <i>s</i>)-ciclohexan-1,3,5-tricarboxilic

H ₂ fum	acid fumaric
H ₂ hpdc	acid 4,5,9,10-tetrahidropiren-2,7-dicarboxilic
Hinct	acid izonicotinic
H ₂ male	acid maleic
H ₂ (2,6-ndc)	acid naftalin-2,6-dicarboxilic
H ₂ (1,5-nds)	acid naftalin-1,5-disulfonic
H ₃ ntb	acid 4,4',4''-nitrilotribenzoic
H ₂ ox	acid oxalic
H ₂ (2,5-pdc)	acid piridin-2,5-dicarboxilic
H ₂ (2,6-pdc)	acid piridin-2,6-dicarboxilic
H ₄ tcm	acid 4,4'-[(2,2-bis{(4-carboxifenoxi)metil}propan-1,3-diil)bis(oxi)]dibenzoic
H ₃ tcpeb	acid 4,4',4''-(benzene-1,3,5-triiltris(etin-2,1-diil))tribenzoic
H ₄ tmbdc	acid tetrametilbenzen-1,4-dicarboxilic
H ₂ ttdc	acid tieno[3,2-b]tiofene-2,5-dicarboxilic
H ₂ tbdc	acid <i>trans</i> -buten-dicarboxilic
IMOF	inverted metal-organic frameworks
mpepactd	13-metil-6-(1-feniletil)-1,4,6,8,11-pentaazaciclotetradecan
mel	2,4,6-tri(1,3,5,8,12-pentaazaciclotetradecan-3-il)-1,3,5-triazina
MeN ₆	3,10-dimetil-1,3,5,8,10,12-hexaazaciclotetradecan
Me ₄ N ₄	2,5,9,12-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan
MeCN	acetonitril
MOF	metal-organic frameworks
MOMN	metal organometallic networks
N,N'-men	N,N'-dimetiletilendiamina
NaK(tart)	tartrat de sodiu și potasiu
Na ₃ amrt	trisodiu (4 <i>E</i>)-3-oxo-4-[(4-sulfonato-1-naftil)hidrazono]naftalen -2,7-disulfonat (amarant)
Na ₂ crmz	disodiu 4-hidroxi-2-[(<i>E</i>)-(4-sulfonato-1-naftil)diazenil]naftalen-1-sulfonat (carmoizină)
Na ₂ rcg	disodiu 3,3'-[(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diil]bis(diazen-2,1-diil))bis(4-aminonaftalen-1-sulfonat) (roșu de Congo)
Na ₂ ssyw	disodiu (<i>E</i>)-6-hidroxi-5-[(4-sulfonatofenil)diazenil]naftalen-2-sulfonat (sunset yellow)
Na ₃ trt	trisodiu (4 <i>E</i>)-5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil)hidrazono]-3-pirazolcarboxilat (tartrazină)

NEH	5,5,7,13-tetrametil-13-nitro-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan
NH ₄ (ox)	oxalat de amoniu
OHN ₆	2,2'-(1,3,5,8,10,12-hexaazaciclotetradecan-3,10-diil)dietanol
PC	polimer de coordinare
PhetN ₆	3,10-difenetil-1,3,5,8,10,12-hexaazaciclotetradecan
PhOH	fenol
pm	picometru
pclt _{fm} SO ₃	radicalului policlorotrifenilmetilsulfonat
py	piridină
PyN ₆	3,10-bis(piridin-4-ilmetil)-1,3,5,8,10,12-hexaazaciclotetradecan
SBU	secondary building unit
tabpd	6,13-dimetil-6-nitro-1,4,8,11-tetraazabiciclo[11.1.1]pentadecan
tame	tris(aminometil)etan
tea	trietilamină
tetb	5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan
xyl	1,4-bis((1,3,5,8,12-pentaazaciclotetradecan-3-il)metil)benzen

CUPRINS

I.	Introducere	1
II.	REȚELE METAL - SUPRAMOLECULARE (RMS) CONSTRUIE CU COMPLECȘI MACROCICLICI. Date din literatură.....	7
II.1.	REȚELE METAL – SUPRAMOLECULARE CONSTRUIE CU COMPLECȘI MACROCICLICI ȘI LIGANZI CARBOXILAT.....	7
II.1.1.	STRATEGII DE DESIGN PENTRU CONSTRUCȚIA DE RMS CU COMPLECȘI MACROCICLICI.....	9
II.1.1.1.	Strategii de design monomoleculare (0D)	10
II.1.1.2.	Strategii de design monodimensional 1D.....	15
II.1.1.2.1	<i>Autoasamblarea cationului complex cu macrociclu hexaaza, [Ni(OHN₆)]²⁺ cu dianionul benzen-1,4-dicarboxilat (1,4-bdc²⁻).....</i>	17
II.1.1.2.2	<i>Autoasamblarea [Ni(ciclam)]²⁺ cu dianionul (2,2'-bipiridil)-5,5'- dicarboxilat (bpydc²⁻).....</i>	18
II.1.1.2.3	<i>Autoasamblarea [Ni(MeN₆)]²⁺ cu dianionul (1,1'-bifenil)-4,4'-dicarboxilat (bpd²⁻).....</i>	20
II.1.1.3.	Strategii de design bidimensionale 2D.....	23
II.1.1.3.1	Rețele bidimensionale 2D neinterpenetrante.....	24
II.1.1.3.1.1	<i>Autoasamblarea [Ni(OHN₆)]²⁺ cu trianionul 1,3,5-benzentricarboxilat (1,3,5-btc³⁻).....</i>	24
II.1.1.3.1.2	<i>Autoasamblarea [Ni(ciclam)]²⁺ cu trianionul 1,3,5-benzentricarboxilat (1,3,5-btc³⁻).....</i>	26
II.1.1.3.1.3	<i>Autoasamblarea [Ni(MeN₆)]²⁺ cu trianionul 1,3,5-benzentricarboxilat (1,3,5-btc³⁻).....</i>	28
II.1.1.3.1.4	<i>Autoasamblarea [Ni(PyN₆)]²⁺ cu trianionul cis,cis-(1s,3s,5s)-ciclohexan- 1,3,5-tricarboxilat (1,3,5-ctc³⁻).....</i>	29
II.1.1.3.1.5	<i>Autoasamblarea [Cu(MeN₆)]²⁺ cu trianionul 1,3,5-benzentricarboxilat (1,3,5-btc³⁻).....</i>	31
II.1.1.3.2.	Rețele de interpenetrare 2D (bidimensionale).....	32
II.1.1.3.2.1	<i>Autoasamblarea [Ni(ciclam)]²⁺ cu trianionul 4,4',4''-(benzen-1,3,5- trililtris(etin-2,1-diil)tribenzoat (tcpeb³⁻).....</i>	32
II.1.1.3.2.2	<i>Autoasamblarea rețelelor bistrat cu "stâlpi" (pillared).....</i>	33
II.1.1.4.	Strategii de design tridimensionale 3D.....	36
II.1.2.	REȚELE METAL-SUPRAMOLECULARE CU STRUCTURI POROASE (RMSSP).....	40
II.1.2.1.	Aspecte structurale ale incluziunii moleculelor oaspete în rețeaua cristalină a RMSSP.....	43
II.1.3.	SINTEZE DE REȚELE RMS CU ALTE MACROCICLURI DECÂT ETERI PERAZA-COROANĂ.....	44
II.2.	RMS CONSTRUIE CU COMPLECȘI MACROCICLICI ȘI LIGANZI CU GRUPĂRI SULFONICE	44
III.	CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	51
III.1.	POLIMERI DE COORDINARE CU COLORANȚI AZO SUFONAȚI.....	52
III.1.1.	SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE [{Cu(ciclam)} ₃ (trt) ₂ ·6H ₂ O] _n (5), [{Ni(ciclam)} ₃ (trt) ₂ ·43H ₂ O] _n (6) ȘI [{Zn(ciclam)} ₃ (trt) ₂ ·5H ₂ O] _n (7).....	52
III.1.1.1.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 5-7 prin analiză de difracție de raze X pe pulbere.....	53
III.1.1.2.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 5-7 prin analiză	55

	termogravimetrică-TGA.....	
III.1.1.3.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 5-7 prin analiza spectrelor vibraționale.....	57
III.1.2.	SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE [Cu(ciclam)(crmz)·5H ₂ O] _n (9) ȘI [Ni(ciclam)(crmz)] _n (10)	62
III.1.2.1.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 9 și 10 prin analiză de difracție de raze X pe pulbere.....	64
III.1.2.2.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 9 și 10 prin analiză termogravimetrică-TGA.....	65
III.1.2.3.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 9 și 10 prin analiză vibrațională IR și Raman.....	67
III.1.3.	SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE [{Cu(ciclam)} ₃ (amrt) ₂ ·13H ₂ O] _n (12), [{Ni(ciclam)} ₃ (amrt) ₂ ·4H ₂ O] _n (13) ȘI [{Zn(ciclam)} ₃ (amrt) ₂ ·14H ₂ O] _n (14)	71
III.1.3.1.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 12-14 prin analiză de difracție de raze X pe pulbere.....	72
III.1.3.2.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 12-14 prin analiză termogravimetrică-TGA.....	74
III.1.3.3.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 12-14 prin analiză vibrațională IR și Raman.....	76
III.1.4.	SINTEZA POLIMERULUI DE COORDINARE [Ni(ciclam)(ssyw)·0.5H ₂ O] _n (16).....	81
III.1.4.1.	Caracterizarea polimerului de coordinare 16 prin analiză de difracție de raze X pe pulbere.....	82
III.1.4.2.	Caracterizarea polimerului de coordinare 16 prin analiză termogravimetrică-TGA.....	82
III.1.4.3.	Caracterizarea polimerului de coordinare 16 prin analiza spectrelor vibraționale IR și Raman.....	83
III.1.5.	SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE [Cu(ciclam)(rcg)] _n (18) ȘI [Zn(ciclam)(rcg)] _n (19)	87
III.1.5.1.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 18-19 prin analiză de difracție de raze X pe pulbere.....	88
III.1.5.2.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 18-19 prin analiză termogravimetrică-TGA.....	89
III.1.5.3.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 18-19 prin analiza spectrelor vibraționale IR și Raman.....	90
III.2.	POLIMERI DE COORDINARE CU CARBOXILAȚI.....	93
III.2.1.	SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE [Cu(ciclam)(tart)·7H ₂ O] _n (21), [Ni(ciclam)(tart)·5H ₂ O] _n (22) ȘI [Ni(ciclam)(ox)·2DMF·8H ₂ O] _n (24)	93
III.2.1.1.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 21, 22 și 24 prin analiză de difracție de raze X pe pulbere.....	94
III.2.1.2.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 21, 22 și 24 prin analiză termogravimetrică-TGA.....	96
III.2.1.3.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 21, 22 și 24 prin spectre vibraționale IR.....	98
III.2.2.	SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE [{Cu(ciclam)(H ₂ O) ₂ }(fum)·4H ₂ O] _n (26) ȘI [{Ni(ciclam)(H ₂ O) ₂ }(fum)·4H ₂ O] _n (27)	99
III.2.2.1.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 26 și 27 prin analiză termogravimetrică-TGA	100

III.2.2.2.	Caracterizarea polimerilor de coordinare 26 și 27 prin spectre vibraționale.....	101
III.2.2.3.	Structura cristalină și moleculară a polimerilor de coordinare 26 și 27 determinată prin difracție de raze X pe monocristal.....	102
III.2.3.	SINTEZA POLIMERULUI DE COORDINARE $[\{\text{Cu}(\text{hatco})\}_2(\text{tcm})\cdot 11\text{H}_2\text{O}\]_n$ (30).....	107
III.2.3.1.	Caracterizarea polimerului de coordinare 30 prin analiză termogravimetrică-TGA.....	107
III.2.3.2.	Caracterizarea polimerului de coordinare 30 prin analiza spectrului vibrațional IR.....	108
III.2.3.3.	Structura cristalină și moleculară al polimerului de coordinare 30 determinată prin difracție de raze X pe monocristal	109
III.3.	INTERACȚIUNILE METAL-LIGAND ÎN POLIMERII DE COORDINARE MODEL $[\text{M}(\text{ciclam})(\text{mesilat})_2]$ $[\text{M} = \text{Ni}$ (31), Zn (32)] CALCULATE PRIN METODA TEORIEI FUNCȚIONALEI DE DENSITATE.....	112
III.4.	CARACTERIZAREA POROZITĂȚII POLIMERILOR DE COORDINARE.....	123
III.4.1.	Sorbția de azot gazos a diferiților polimeri de coordinare solizi.....	125
III.4.2.	Sorbția de hidrogen gazos a diferiților polimeri de coordinare solizi.....	126
III.4.3.	Caracterizarea porozității și a suprafeței specifice ale noilor polimeri de coordinare cu grupări sulfonat.....	127
III.4.4.	Caracterizarea porozității și a suprafeței specifice a noilor polimeri de coordinare cu grupări carboxilat.....	132
III.5.	CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚII DE SENZOR DE UMIDITATE A UNOR NOI POLIMERI DE COORDINARE.....	134
IV.	CONCLUZII.....	138
V.	PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	141
V.1.	Materiale și proceduri.....	141
V.2.	Sinteza compușilor.....	142
V.2.1.	Sinteza polimerilor de coordinare cu coloranți azo sulfonați.....	143
V.2.2.	Sinteza polimerilor de coordinare cu carboxilați.....	149
VI.	BIBLIOGRAFIE.....	153
	Anexa 1	
	Lista lucrări publicate	

Cuvinte cheie: polimeri de coordinare, eteri peraza coroană, coloranți azo-sulfonați, chimie supramoleculară, auto-asamblare, structura cristalină, legături de hidrogen.

I. INTRODUCERE

Termenul de polimer de coordinare (PC) este folosit pentru a denumi orice structură extinsă construită pe baza ionilor metalici și a grupelor organice de legătură. Prima lucrare apărută, consacrată sintezei și proprietăților acestor materiale, a fost publicată în 1959.¹ Structura unui alt material similar a fost publicată după treizeci de ani în 1989.² În 1997 au fost publicate primele date legate de adsorbția de gaze a unui astfel de polimer.³ Asemenea materiale cu proprietăți adsorbante au fost denumite rețele metal - organice (metal organic frameworks, MOF), denumire care, inițial, era destinată PC-urilor cu structuri poroase.⁴ După acest an a urmat o adevărată explozie de publicații legate de sinteza și proprietățile acestor materiale, până în prezent fiind publicate peste 5000 de articole.

Interesul pentru acești compuși se explică prin larga lor utilizare, având caracteristici interesante magnetice,¹¹⁻¹³ electronice¹⁴ și optice,¹⁵ în procese de adsorbție moleculară și separări,¹⁶⁻¹⁸ schimb ionic,^{19,20} cataliză,^{21,22} tehnologii pentru senzori,²³⁻²⁵ tehnologii optoelectronice,²⁶ creșterea de nanotuburi²⁷ și o serie de alte aplicații²⁸ cum sunt sorbția și înmagazinarea gazelor^{29,30} incluzând și hidrogenul molecular.³⁰⁻³³

Complecșii macrociclici care au o geometrie plan-pătratică conțin numai două poziții de coordinare vacante în *trans*, acționând astfel ca și linkeri liniari pentru liganzi. Astfel, prin utilizarea complecșilor macrociclici se poate controla extinderea direcției rețelelor, fapt ce simplifică designul și predicția structurii rețelei. În plus, complecșii macrociclici simplifică modul de coordinare al ligandului din cauza volumului macrociclului.

Ținând cont, de avantajele amintite anterior pe care le aduce utilizarea macrociclicurilor în construcția polimerilor de coordinare, teza de față își propune studierea construcției unor compuși în care ionul metalic este complexat cu azamacrociclii tetradentați. Ca liganzi vom folosi:

- sulfonații, din clasa coloranților azoici, polimerii care îi conțin având, proprietăți interesante, deosebite de cele care conțin carboxilați.
- carboxilați aromatici sau alifatici, cei din urmă fiind mai puțin utilizați până la ora actuală, compuși a căror structură ar putea influența în mod pozitiv porozitatea materialelor obținute, conform unor păreri teoretice întâlnite în literatura de specialitate.⁵²

III. CONTRIBUȚII ORIGINALE

III. 1. POLIMERI DE COORDINARE CU COLORANȚI AZO SULFONAȚI

Polimerii de coordinare (PC) care conțin coloranți azo sulfonați au fost sintetizați utilizând cationii complecși ai ciclamului cu Cu^{2+} , Ni^{2+} sau Zn^{2+} la care cationul metalic a fost complexat de grupările sulfonat ale următorilor coloranți azo: sarea trisodiu (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil)hidrazono]-3-pirazolcarboxilat (**tartrazină**; Na_3trt) (**Figura 1a**), sarea disodiu 4-hidroxi-2-[(E)-(4-sulfonato-1-naftil)diazenil]naftalen-1-sulfonat (**carmoizină**; Na_2crmz) (**Figura 1b**), sarea trisodiu (4E)-3-oxo-4-[(4-sulfonato-1-naftil)hidrazono]naftalen-2,7-disulfonat (**amarant**; Na_3amrt) (**Figura 1c**), sarea disodiu (E)-6-hidroxi-5-[(4-sulfonatofenil)diazenil]naftalen-2-sulfonat (**sunset yellow**; Na_2ssyw), (**Figura 1d**) și sarea disodiu 3,3'-[(1E,1'E)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diil]bis(diazen-2,1-diil))bis(4-aminonaftalen-1-sulfonat) (**roșu de Congo**; Na_2rcg) (**Figura 1e**).

Polimerii obținuți au structura redată prin următoarele formule: $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (**5**), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (**6**) și $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{crmz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**9**) și $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{crmz})]_n$ (**10**), $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}]_n$ (**12**), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**13**) și $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]_n$ (**14**), $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{ssyw}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**16**) $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{rcg})]_n$ (**18**) și $[\text{Zn}(\text{ciclam})(\text{rcg})]_n$ (**19**).

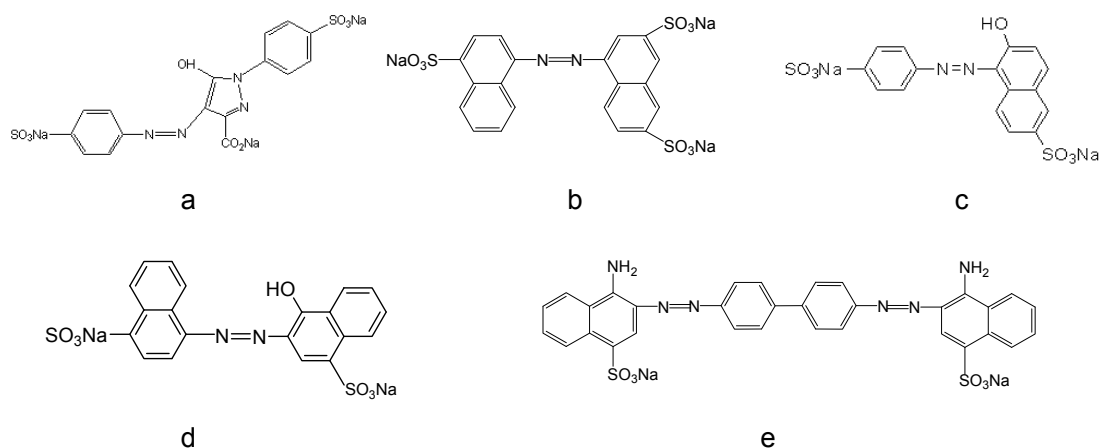
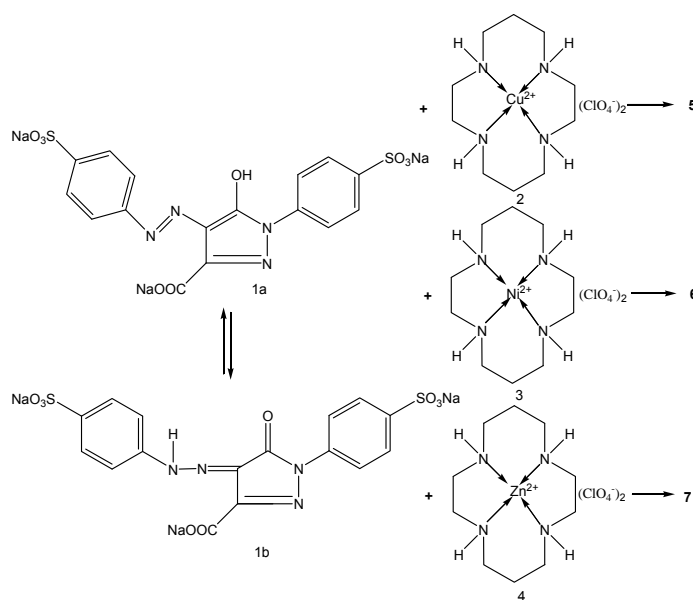


Figura 1. Azo coloranți sulfonați utilizați în sinteza polimerilor de coordinare.

III. CONTRIBUȚII ORIGINALE

III.1.1. SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (5), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (6) ȘI $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (7)

Reacția $[\text{Cu}(\text{ciclam})](\text{ClO}_4)_2$ (2), $[\text{Ni}(\text{ciclam})](\text{ClO}_4)_2$ (3) sau $[\text{Zn}(\text{ciclam})](\text{ClO}_4)_2$ (4), dizolvați în DMF, cu sarea trisodiu (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil)hidrazono]-3-pirazolcarboxilat (**tartrazină**; Na_3trt) (1), dizolvată în apă, generează următorii polimeri de coordinare $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (5), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (6) și $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (7) (Schema 22).



Schema 22. Schema reacțiilor de obținere ale polimerilor de coordinare: $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (5), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (6) și $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (7).

III.1.1.1. CARACTERIZAREA POLIMERILOR DE COORDINARE 5-7 PRIN ANALIZĂ DE DIFRAȚIE DE RAZE X PE PULBERE

Deoarece, în cazul acestor polimeri obținerea de monocristale de coordinare a eșuat, pentru caracterizarea acestora s-au utilizat date cristalografice obținute folosind difractometria de raze X pe pulbere (XRPD). Pentru exemplificare redăm, în **Figura 27**, spectrul de difracție de raze X pe pulbere al polimerului de coordinare 5. După cum rezultă din examinarea spectrelor se observă că spectrul de raze X al polimerului 5 diferă de cele ale materiilor prime, fapt ce constituie o dovadă a formării polimerului, concluzie care rezultă și din compararea spectrelor de raze X ale celorlalți polimeri sintetizați.

Datele cristalografice ale polimerilor preparați, deduse din spectrele de raze X, sunt redate în **Tabelul 5**.

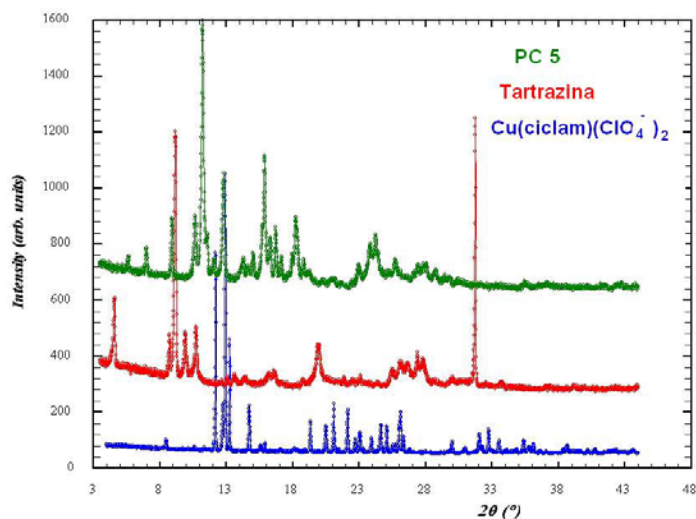


Figura 27. Spectrele de difracție de raze X pe pulbere ale $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), tartrazină (Na_3trt) (**1**) și $[\text{Cu}(\text{ciclam})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**).

Tabelul 5. Datele cristalografice pentru PC **5-7, 9, 10, 12-14**.

PC	Celula elementară		Sistemul de cristalizare	Grup spațial	Z	Volum Å^3	$\rho_{\text{calc.}} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{det.}}^* \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	Å	Grade						
5	a = 15,195(7) b = 19,730(2) c = 24,735(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	ortorombic	Pna2 ₁	4	7416	1,520	1,485
6	a = 8,765(4) b = 24,452(5) c = 20,640(3)	$\beta = \gamma = 90$ $\alpha = 106,57$	monoclinic	P2/c	4	4239	2,636	2,490
7	a = 15,179(5) b = 19,644(8) c = 24,986(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	ortorombic	Pna2 ₁	4	7450	1,516	1,480
9	a = 19,613(5) b = 12,242(7) c = 18,419(8)	$\alpha = 88,766$ $\beta = 93,669$ $\gamma = 101,194$	triclinic	$P\bar{1}$	2	1977	1,215	1,200
10	a = 21,357(5) b = 18,226(7) c = 8,213(5)	$\alpha = 83,305$ $\beta = 90,660$ $\gamma = 93,623$	triclinic	$P\bar{1}$	2	3160	1,500	1,380
12	a = 8,149(5) b = 44,448(9) c = 25,825(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	ortorombic	Pbca	8	9350	2,656	2,499
13	a = 17,699(7) b = 8,542(4) c = 28,112(6)	$\beta = \gamma = 90$ $\alpha = 93,96$	monoclinic	P2/c	4	4240	2,906	2,832
14	a = 8,224(6) b = 44,618(5) c = 25,549(6)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	ortorombic	Pbca	8	9374	2,657	2,533

*Densitatea a fost determinată prin metoda picnometrică.

Polimerii de coordinare **16, 18** și **19** au structură amorfă.

III.1.1.2.CARACTERIZAREA POLIMERILOR DE COORDINARE 5-7 PRIN ANALIZĂ TERMOGRAVIMETRICĂ-TGA

Analizele termogravimetrice ale compușilor **5-7** sunt prezentate în **Figurile 30-32**.

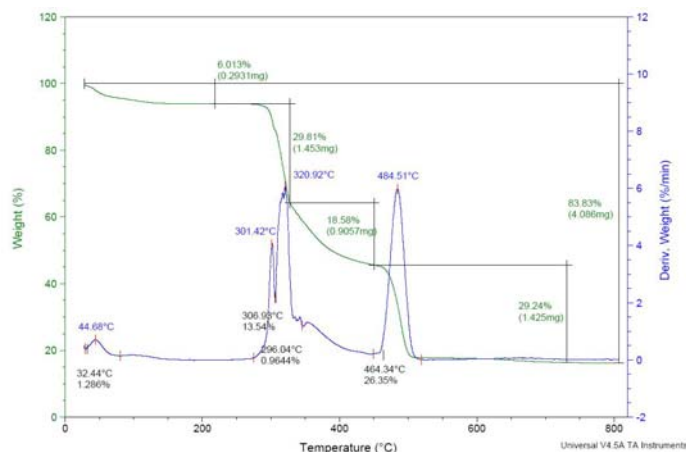


Figura 30. Curbele DSC-TGA ale $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (**5**).

În cazul polimerului **5** curbele DSC-TGA (**Figura 30**) prezintă o pierdere a șase molecule de apă oaspete la 44,68 °C succedată de trei pierderi consecutive de greutate în domeniul 301,42-484,51 °C însoțite de pierderea tartrazinei și a ligandului macrociclic. În final, ramâne un reziduu de CuO (observat 16,17%, calculat 13,27%) peste temperatura de 484,51 °C.

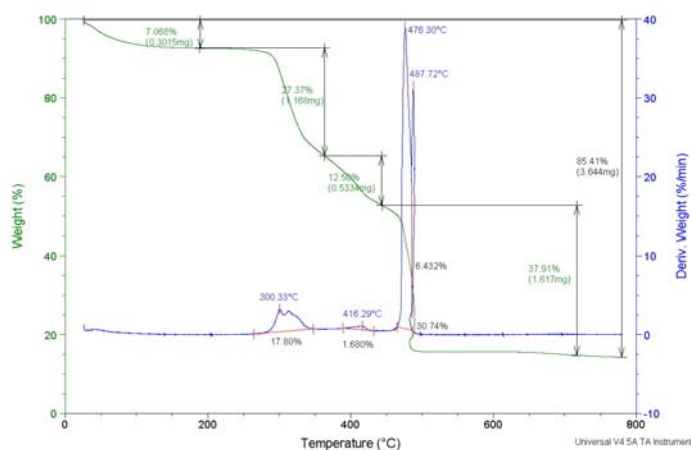


Figura 31. Curbele DSC-TGA ale $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (**6**).

Curbele DSC-TGA ale polimerului **6** (**Figura 31**) prezintă o primă pierdere de solvent (aproximativ 43 de molecule de apă) la 300,33 °C. Conform datelor din literatură pierderea de molecule de apă în domeniul 300-360 °C corespunde pierderii de apă de cristalizare.¹³⁴ La încălzire ulterioară, se produc, ca și cazul anterior, trei pierderi consecutive

de greutate în domeniul 416,29-487,72 °C însoțite de pierderea colorantului și a ligandului macrociclic. În final rămâne un reziduu de NiO (observat 14,32%, calculat 12,39%) deasupra temperaturii de 487,72 °C.

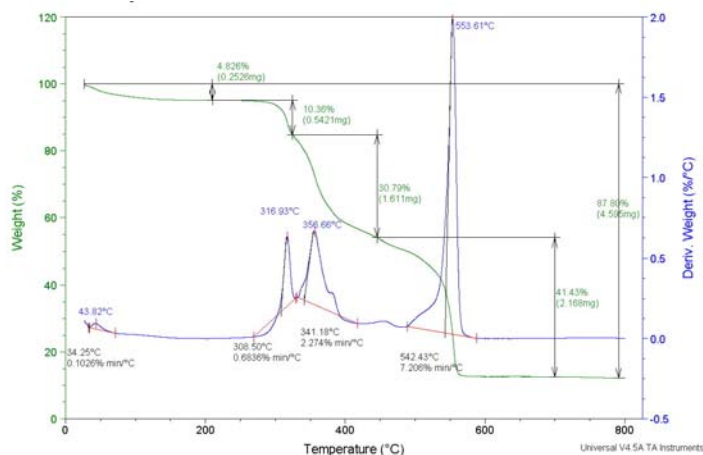


Figura 32. Curbele TGA ale $[[Zn(\text{ciclam})]_3(\text{trt})_2 \cdot 5H_2O]_n$ (**7**).

Curbele DSC-TGA ale polimerului **7** (**Figura 32**) indică o primă pierdere a cinci molecule de apă oaspete la 43,82 °C. La încălzire ulterioară se produc trei pierderi consecutive de greutate în domeniul 316,71–551,48 °C cu pierderea colorantului azo și a macrociclului. În final rămâne un reziduu de ZnO (observat 12,47%, calculat 12,48%) la temperatura de peste 551,48 °C.

Analizele DSC-TGA ale PC **9**, **10**, **12-14**, **16**, **18** și **19** au permis, într-un mod asemănător cu analizele prezentate mai sus pentru PC **5-7**, stabilirea tipului și a cantității de solvenți oaspeți prezenți în polimerii gazdă, iar din compararea cantității teoretice de oxid metalic cu cea observată o verificare, în plus, a corectitudinii analizei elementale ale PC.

III.1.1.3. CARACTERIZAREA POLIMERILOR DE COORDINARE 5-7 PRIN ANALIZA SPECTRELOR VIBRAȚIONALE.

Deoarece modificările în densitatea electronică la atomii de carbon substituiți cu grupări sulfonice sunt relativ scăzute¹³⁵ și participarea orbitalilor *d* ai sulfului la sistemul conjugat aromatic este puțin intensă, contribuția π a legăturii carbon-sulf este practic neglijabilă în cazul coloranților azoici.¹³⁶ Datorită acestui fapt rezultatele obținute de Peica în teza ei de doctorat¹⁴⁶ în legătură cu identificarea vibrațiilor din spectrul Raman al tartrazinei pot fi aplicate în analiza spectrelor similare ale polimerilor de coordinare **5-7** (**Figura 33**).

Astfel banda foarte puternică de la 1598 cm^{-1} pentru **5** și 1597 cm^{-1} pentru **6** și **7** și banda foarte slabă de la 1685 cm^{-1} pentru **5**, și 1691 cm^{-1} pentru **6** și **7**, pot fi atribuite

vibrației de întindere simetrică a legăturii C=C pirazolice amestecată cu cea de întindere cuadrant al inelelor aromatice și cu vibrația de deformare O-H. Benzile de la 1501 (intensă), 1474 (medie), 1411 (slabă) cm^{-1} în spectrul compusului **5**, precum și benzile de la 1502 (intensă), 1475 (medie), 1409 (slabă) cm^{-1} pentru compusul **6**, și de la 1506 (intensă), 1475 (medie), 1410 (slabă) cm^{-1} pentru compusul **7**, pot fi atribuite legăturii C=C pirazolice suprapuse cu vibrațiile de deformare a legăturii N=N, precum și cu cea a legăturii C-H aparținând ciclului fenil.

Benzile puternice de la 1339 cm^{-1} pentru **5**, 1333 cm^{-1} pentru **6** și **7**, se datorează vibrației de întindere a grupării azo (C-N=N-C). Benzile foarte slabe de la 1268 cm^{-1} pentru **5**, 1266 cm^{-1} pentru **6**, și 1267 cm^{-1} pentru **7**, se pot atribui vibrației de deformare a fragmentului (N-N=C-C_{carboxilic}) din inelul pirazolic.

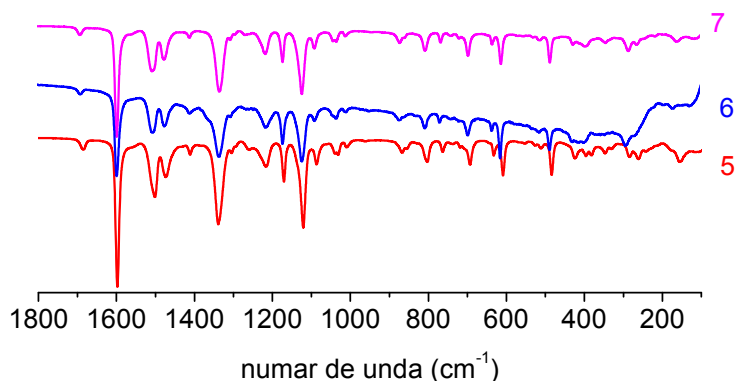


Figura 33. Spectrele Raman, înregistrate în stare solidă, ale compuşilor: $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (**5**), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (**6**) și $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**7**).

Benzile de intensitate medie de la 1216 cm^{-1} pentru **5**, 1214 cm^{-1} pentru **6**, și 1215 cm^{-1} pentru **7**, aparțin vibrației de torsiune a legăturilor C-H ale ambelor cicluri fenil mixată cu vibrațiile de deformare ale fragmentului N=C-C_{carboxilic}, precum și cu cele de întindere ale legăturilor C_{fenil}-N și C_{pirazol}-N (N aparținând grupării azo). Banda puternică de la 1121 cm^{-1} pentru **5-7** corespunde deformărilor în afara planului ale legăturilor C-H aparținând ciclurilor fenil.

Următoarea bandă de la 1087 cm^{-1} pentru **5**, 1088 cm^{-1} pentru **6** și 1089 cm^{-1} pentru **7**, corespunde vibrației de deformare a fenilului legat de azotul ciclului pirazolic. Benzile de la 1032 cm^{-1} pentru **5** și **7** și de la 1042 cm^{-1} pentru **6** au fost atribuite vibrației de deformare a fenilului legat de grupa azo mixată cu vibrația asimetrică de întindere a legăturii N=N, precum și cu cea simetrică de întindere a legăturii C-SO₃⁻. Banda foarte slabă observată la 1010 cm^{-1} pentru **5** și **7**, respectiv la 1008 cm^{-1} pentru **6**, corespunde vibrației de deformare în afara planului a legăturilor C-H aparținând fenilului legat de grupa azo. Picurile de intensitate foarte slabă de la 867 cm^{-1} pentru **5**, 871 cm^{-1} pentru **6** și 869 cm^{-1} pentru **7**, pot fi

atribuite deformărilor în afara planului ale ambelor inele fenil, precum și modului de deformare al grupelor hidroxil și carboxil.

Modul de deformare al grupei SO_3^- substituită pe fragmentul fenil legat de pirazol apare ca și bandă slabă la 803 cm^{-1} pentru **5**, și la 805 cm^{-1} pentru **6** și **7**. Benzile foarte slabe de la 764 cm^{-1} pentru **5**, 767 cm^{-1} pentru **6**, și 764 cm^{-1} pentru **7**, au fost atribuite vibrației de deformare aparținând grupei SO_3^- de pe fragmentul fenil legat de grupa azo, amestecată cu deformarea legăturilor C-H în afara planului a grupării fenil legate de grupa azo.

Picul foarte slab de la 712 cm^{-1} pentru **5** și **7**, și la 715 cm^{-1} pentru **6**, apare datorită vibrației de deformare a ambelor grupări SO_3^- . Banda de intensitate medie de la 693 cm^{-1} pentru **5**, și la 694 cm^{-1} pentru **6** și **7**, se poate atribui deformării legăturilor CH în afara planului aparținând pirazolului. Semnalul de intensitate medie de la 634 cm^{-1} pentru **5**, și la 636 cm^{-1} pentru **6** și **7**, reprezintă deformarea în afara planului a inelelor fenil, iar semnalul de intensitate medie de la 609 cm^{-1} pentru **5** și **7**, și la 611 cm^{-1} pentru **6**, poate fi atribuit vibrațiilor de îndoire ale ciclului pirazolic suprapuse peste deformațiile CH în afara planului ale ciclurilor fenil.

Banda de intensitate foarte slabă de la 511 cm^{-1} pentru **5**, la 510 cm^{-1} pentru **6**, și la 509 cm^{-1} pentru **7**, reprezintă vibrațiile „wagging” ale grupării SO_3^- substituită pe fragmentul fenil legat de pirazol, precum și deformațiile C-H în afara planului ale ciclurilor fenil și pirazol. Benzile medii observate la 484 cm^{-1} pentru **5** și **6**, și la 483 cm^{-1} pentru **7**, pot fi atribuite distorsiunilor de schelet și vibrațiilor de legănare în plan ale ambelor grupări sulfonice.

Calcululele teoretice¹³⁷ au arătat că distanța azot-azot (azo) în tartrazină este de $1,271\text{ \AA}$. Lungimea calculată a legăturii N=N variază între $1,245\text{-}1,250\text{ \AA}$ pentru tautomerul OH, în timp ce lungimea legăturii N-N pentru izomerul NH este $1,300\text{ \AA}$.¹³⁸ Lungimea legăturii între azotul și carbonul ciclului pirazolic, cu substituent OH, este $1,365\text{ \AA}$, legătură care este mai scurtă decât cea dintre N_{azo} și carbonul ciclului fenil, respectiv $1,421\text{ \AA}$.^{44,139} Alungirea legăturii susține delocalizarea sarcinii de pe inelul pirazolic și localizarea ei pe legătura azo.^{140,141,155}

Lungimea legăturii C=C calculată pentru ciclul pirazol variază de la $1,402$ la $1,405\text{ \AA}$, valori care se află între lungimea legăturii simple C-C ($1,540\text{ \AA}$) și cea a legăturii duble C=C ($1,340\text{ \AA}$).^{137,142} În mod similar, lungimea legăturii C=N calculată pentru ciclul pirazolic variază între $1,350\text{ \AA}$ și $1,377\text{ \AA}$, lungimi care sunt de asemenea intermediare între cele care corespund legăturii simple C-N ($1,480\text{ \AA}$) și legăturii duble C=N ($1,280\text{ \AA}$).^{48,137} Datele calculate sugerează o extindere a delocalizării π în sistemul pirazolic.^{49,143} Datorită acestei donări de densitate electronică se produce o micșorare a ordinului de legătură a grupării azo însoțită de o alungire a acestei legături, indicând prezența tautomerului NH în tartrazina solidă.

Această delocalizare electronică are loc și în polimerii de coordinare unde trianionul tartrazinei este coordonat de metalele tranzitionale și tautomerul **1b** (Schema 22) este prezent în formă solidă în amestec cu forma azo (*vide infra*).

Pentru analiza spectrelor IR ale compușilor **5-7** (Figura 34) s-au luat în considerare calculele teoretice și datele spectrelor IR ale altor azo coloranți prezentate în literatură.^{144,145,147a,161} Astfel, fragmentul ciclam prezintă în IR câte două benzi de intensitate medie la 3229 și 3168 cm⁻¹ pentru **5**, respectiv 3262 și 3214 cm⁻¹ pentru **6**, și numai una la 3255 cm⁻¹ pentru **7**, corespunzând vibrațiilor de întindere N-H. Cele două benzi de intensitate medie la 2935 cm⁻¹ și 2873 cm⁻¹ pentru **5**, la 2926 cm⁻¹ și 2864 cm⁻¹ pentru **6**, respectiv la 2925 cm⁻¹ și 2869 cm⁻¹ pentru **7**, pot fi atribuite vibrațiilor de întindere simetrică și asimetrică a grupării CH₂.

Vibrațiile de deformare în plan a grupării OH apar în spectrul IR ca benzi puternice la 1475 cm⁻¹ pentru **5** și **6**, respectiv la 1476 cm⁻¹ pentru **7**.¹⁴⁴ Vibrațiile de deformare în afara planului ale grupării OH apar în IR în regiunea 290-320 cm⁻¹ pentru OH neasociat și, respectiv, în regiunea 517-717 cm⁻¹ pentru cel asociat.¹⁴⁴ Vibrațiile, de intensitate medie, ale acestei grupe în afara planului au fost identificate la 711 cm⁻¹ pentru **5** și la 713 cm⁻¹ pentru **6** și **7**.

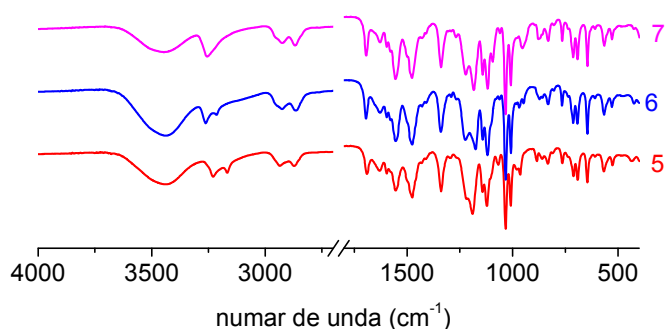


Figura 34. Spectrele IR, înregistrate în stare solidă, ale compușilor: $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (**5**), $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$ (**6**) și $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**7**).

Vibrațiile asimetrice ale grupei SO₃⁻ în sărurilor acizilor sulfonici apar în mod obișnuit în domeniul 1250-1140 cm⁻¹.¹³⁶ Banda datorată vibrației de întindere simetrică este mai ascuțită și apare la 1130-1080 cm⁻¹. Vibrațiile de deformare simetrice dau benzi puternice în regiunea 550-660 cm⁻¹.^{146,147} În cazul compușilor **5-7** modul de întindere asimetric al grupării SO₃⁻ este amestecat cu vibrația de întindere C-N și cu vibrația de deformare în plan,¹³⁶ dând o bandă foarte intensă la 1190 cm⁻¹ pentru **5**, la 1175 cm⁻¹ pentru **6** și la 1184 cm⁻¹ pentru **7**. Banda foarte intensă de la 1033 cm⁻¹ (**5-7**) a fost atribuită vibrațiilor de întindere simetrică a grupei SO₃⁻.¹⁴⁴ Vibrațiile de întindere simetrică SO₃⁻ produc o bandă de intensitate slabă la 764 cm⁻¹ pentru **5**, la 766 cm⁻¹ pentru **6**, și la 765 cm⁻¹ pentru **7**, și una de intensitate medie la

691 cm^{-1} pentru **5** și la 692 cm^{-1} pentru **6** și **7**. Banzile IR slabă de la 527 cm^{-1} pentru **5**, la 528 cm^{-1} pentru **6** și **7** și banda slabă de la 425 cm^{-1} pentru **7**, corespund modului de vibrație „wagging” a grupei SO_3^- .

Vibrațiile asimetrice ale grupei COO^- apar ca și benzi puternice la 1554 cm^{-1} pentru **5** și **6** și la 1555 cm^{-1} pentru **7**. Vibrațiile simetrice ale aceleași grupe produc benzi puternice la 1338 cm^{-1} pentru **5**, la 1340 cm^{-1} pentru **6**, și la 1339 cm^{-1} pentru **7**. Analiza diferențelor care apar în spectrul IR între frecvențele de vibrație asimetrice și simetrice ale complexului și cele ale sării acidului necomplexat permite identificarea modului de complexare a metalului în polimer.¹⁷⁴ Făcând aceste calcule în cazul de față această diferență în cm^{-1} este de 216 pentru **5**, 214 pentru **6**, 216 pentru **7**, respectiv de numai 83 pentru tartrazină (Na_3trt) (1559 / 1476 cm^{-1}), diferența ce susține un mod monodentat de coordinare.

Vibrațiile de întindere ale grupării $\text{N}=\text{N}$, datorită simetriei acesteia, prezintă o bandă foarte caracteristică în spectroscopia Raman, dar sunt dificil de observat în spectrul IR. Modificarea lungimii legăturii $\text{N}=\text{N}$ care are două fragmente $\text{C}-\text{N}$ neechivalente, din cauza asimetriei moleculei, produsă de existența a numai unei singure grupe OH în *orto* față de gruparea azo în fragmentul aromatic (*vide supra*), produce o modificare a valorii dipol momentului. Datorită acestui efect modul de întindere $\text{N}=\text{N}$ devine activ în IR și are intensitate medie. Banda care apare este poziționată între 1450 cm^{-1} și 1380 cm^{-1} și corespunde vibrației de întindere a compușilor azo.¹⁴⁸ Vibrațiile de întindere $\text{C}-\text{N}$ ale compușilor azo apar în IR în regiunea 1200-1130 cm^{-1} .^{149,150} Aceste vibrații au fost identificate ca benzi puternice la 1220 cm^{-1} (umăr) pentru **5**, la 1223 cm^{-1} pentru **6** și la 1221 cm^{-1} pentru **7**. Această deplasare mare la valori mai scăzute pentru aceste vibrații poate fi explicată prin existența unei conjugări mai puternice și prin delocalizarea π electronică.^{163,165} Banda de intensitate slabă de la 1293 cm^{-1} pentru **5**, respectiv la 1291 cm^{-1} pentru **6** și **7**, provine din modul de întindere al grupării $\text{C}-\text{N}$.¹⁵²

Cromoforul ($\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$) dă o bandă foarte intensă la 1009 cm^{-1} pentru **5** și **7**, și la 1008 cm^{-1} pentru **6**.¹⁴⁴

Oliveira și colab.^{147a} au prezis pentru izomerul NH benzi destul de intense la 1554, 1324, și la 1294 cm^{-1} . Prima absorbție a fost atribuită unui mod combinat incluzând vibrațiile de deformare NH și întindere CO și $\text{C}=\text{N}$, iar celelalte două benzi vibrațiilor de deformare NH și întindere $\text{N}-\text{H}$ și CC . Toate aceste vibrații sunt caracteristice pentru acest izomer și pot fi folosite ca amprente în spectrul IR. Oliveira a observat experimental, în cazul colorantului azo Ponceau 4R, numai două benzi 1495 și la 1221 cm^{-1} .

În spectrul IR al compușilor **5-7** au fost identificate aceste vibrații, ca benzi puternice la 1554 cm^{-1} pentru **5** și **7**, la 1555 cm^{-1} pentru **6** și la 1220 cm^{-1} (umăr) pentru **5**, la 1223 cm^{-1} pentru **6** și la 1221 cm^{-1} pentru **7**. Aceste benzi din domeniul 1220-1223 cm^{-1} sunt

amestecate cu vibrațiile de întindere ale grupei azo (*vide supra*). Ca și în cazul spectrelor Raman, vibrațiile IR sunt amestecate cu vibrațiile produse de ciclurile fenil și pirazol.^{151,153}

Din cauză că toți polimerii de coordinare **9**, **10**, **12-14** și **16** sintetizați, prezintă același tip de substituenți (vezi **Figura 1**), vibrațiile acestora, în spectrele IR și Raman ale PC, apar în același domenii cu acelea ale polimerilor **5-7** prezentați în detaliu anterior. În cazul polimerilor **18** și **19** apar ca substituenți pe nucleele naftalinice grupări amino, dar din cauză că ele sunt simetrice față de gruparea azo, asimetria moleculei dispare. Ca urmare a acestei simetrii, dipolmomentul care determină apariția vibrațiilor grupei azo în IR se anulează și această vibrație devine inactivă.

III.2. POLIMERI DE COORDINARE CU CARBOXILAȚI

Polimerii de coordinare (PC) care conțin carboxilați alifatici sau aromatici au fost sintetizați utilizând cationii complecși $[M(\text{ciclám})]^{2+}$ ($M = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} sau Zn^{2+}) la care cationul metalic a fost complexat de grupările carboxilat ale următoarelor săruri acide: tartar de sodiu și potasiu, oxalat de amoniu, fumarat de sodiu obținându-se următorii polimeri de coordinare: $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{tart})\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (**21**), $[\text{Ni}(\text{ciclám})(\text{tart})\cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**22**), $[\text{Ni}(\text{ciclám})(\text{ox})\cdot 2\text{DMF}\cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (**24**) $[\{\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{fum})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**26**) și $[\{\text{Ni}(\text{ciclám})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{fum})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**27**). Un alt PC din aceeași clasă $[\{\text{Cu}(\text{hatco})\}_2(\text{tcm})\cdot 11\text{H}_2\text{O}]_n$ (**30**) a fost preparat prin complexarea $\text{Cu}(\text{hatco})(\text{ClO}_4)_2$ (**29**) cu Na_4tcm (**28**)

III.2.1.1. Caracterizarea polimerilor de coordinare **21**, **22** și **24** prin analiză de difracție de raze X pe pulbere

Deoarece în cazul PC **21**, **22** și **24** nu s-a reușit creșterea de monocristale, acești polimeri au fost caracterizați cu ajutorul difracției de raze X pe pulbere. Datele cristalografice ale acestor PC sunt prezentate în **Tabelul 15**.

Tabelul 15. Datele cristalografice ale PC **21**, **22** și **24**.

PC	Celula elementară		Sistemul de cristalizare	Grup spațial	Z	Vol Å ³	$\rho_{\text{calc.}}$ g·cm ⁻³	$\rho_{\text{det.}}$ * g·cm ⁻³
	Å	Grade						
21	a= 8,765(6) b= 24,452(2) c= 20,640(3)	$\beta=\gamma=90$ $\alpha=100,56$	monoclinic	P2 ₁ /c	4	2000	1,373	1,233
22	a= 15,195(7) b= 19,730(2) c= 24,735(4)	$\alpha=91,21$ $\beta=98,70$ $\gamma=98,81$	triclinic	P $\bar{1}$	4	590,5	2,290	2,091
24	a = 12,244(5) b = 15,545(8) c = 17,733(4)	$\beta=\gamma=90$ $\alpha=92,62$	monoclinic	P2 ₁ /c	4	1397	1,656	1,499

* Densitatea a fost determinată prin metoda picnometrică.

III.2.1.2. Caracterizarea polimerilor de coordinare **21**, **22** și **24** prin analiză termogravimetrică - TGA

Analizele termogravimetrice ale compușilor **21** și **22** sunt prezentate în **Figurile 64** și **65**.

Curbele DSC-TGA pentru $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{tart})\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (**21**), (vezi **Figura 64**) arată o primă pierdere de molecule de apă în intervalul de temperatură 35,56-91,22 °C, centrat la 78,76 °C corespunzând pierderii a 7 molecule de apă oaspete. La încălzire ulterioară au loc patru pierderi în greutate în domeniul 222,50–331,84 °C produse de descompunerea acidului tartric și a ligandului macroclic.

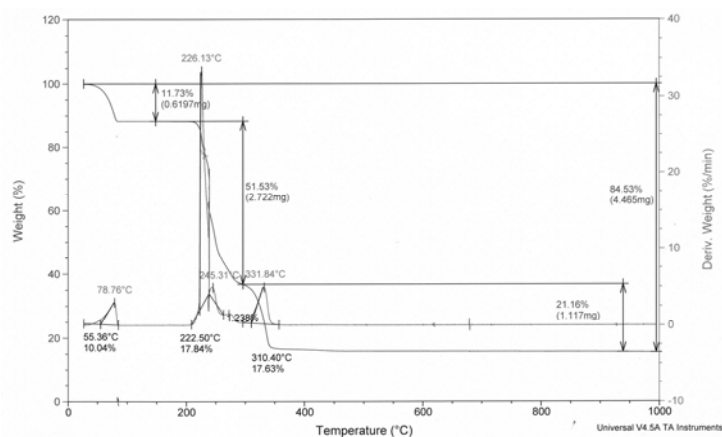


Figura 64. Curbele DSC-TGA ale $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{tart})\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (**21**).

În final, la temperatură mai mare de 331,84 °C rămâne un reziduu de CuO (calculat 19,31%, observat 20,09%,).

Curbele DSC-TGA ale $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{tart})\cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**22**) prezentate în **Figura 65** arată o primă pierdere de molecule de apă în intervalul de temperatură 47,73-71,22 °C, centrat la 58,90 °C corespunzând pierderii a 5 molecule de apă oaspete. La încălzire ulterioară au loc patru pierderi în greutate în domeniul 231,89–401,01 °C produse de descompunerea acidului tartric și a ligandului macroclic. În final, la temperatură mai mare de 401,01 °C rămâne un reziduu de NiO (calculat 18,35%, observat 18,07%,)

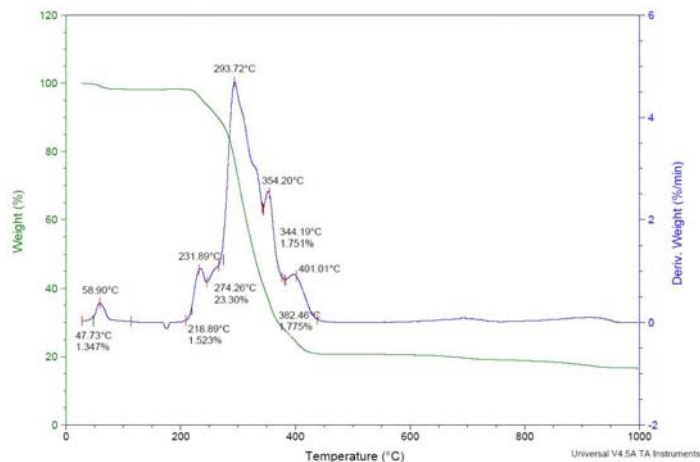


Figura 65. Curbele DSC-TGA ale $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{tart})\cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**22**).

Analiza termogravimetrică a compusului **24** este prezentată în **Figura 66**. Curbele DSC-TGA pentru $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{ox})\cdot 2\text{DMF}\cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (**24**), arată o primă pierdere de molecule de apă în intervalul de temperatură 30,72-59,43 °C, centrat la 41,33 °C și în 59,43 °C intervalul 59,43-102,33 °C centrat la 76,06 °C corespunzând pierderii la aproximativ 8 molecule de apă oaspete.

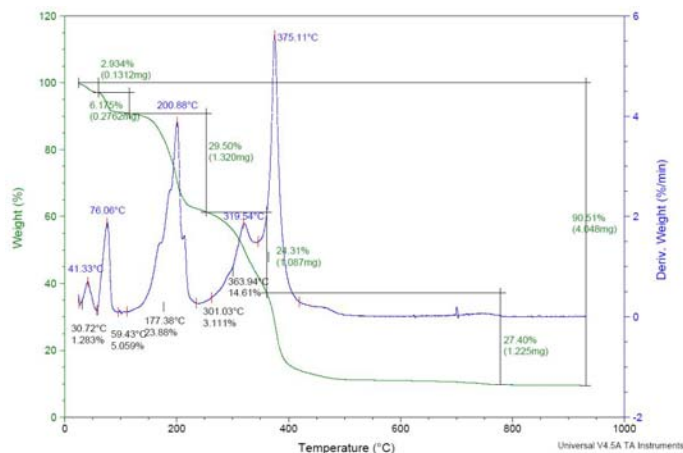


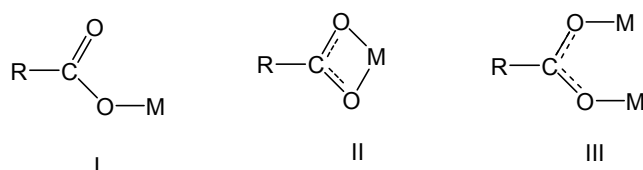
Figura 66. Curbele DSC-TGA ale $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{ox})\cdot 2\text{DMF}\cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (**24**).

La încălzire ulterioară are loc o nouă pierdere în greutate în domeniul 177,38–249,503 °C centrat la 200,88 °C corespunzând la două molecule oaspete de DMF.

În intervalul 319,54-365,11 °C au loc două pierderi în greutate produse de descompunerea acidului oxalic și a ligandului macroclic, La o temperatură mai mare de 365,11 °C, în final, rămâne un reziduu de NiO (calculat 21,52%, observat 22,33%).

III.2.1.3. Caracterizarea polimerilor de coordinare **21**, **22** și **24** prin spectre vibraționale IR

Diferența ($\Delta\nu$) dintre vibrațiile asimetrice și simetrice ale carboxilatului poate fi utilizată pentru determinarea modului în care grupările carboxilat ale polimerului coordinează metalul. Ionul carboxilat poate coordina metalul în trei moduri : ¹⁷⁴



- Complexul monodentat (structura I) are valoarea $\Delta\nu$ mult mai mare decât compusul ionic.
- Complexul chelatic sau bidentat (structura II) are valoarea $\Delta\nu$ mult mai mică decât compusul ionic.
- Complexul în punte (structura III), care are simetria axială C_2 , are valoarea $\Delta\nu$ apropiată de cea a valorii ionice.

Din analiza spectrelor IR în stare solidă ale polimerilor **21** și **22** prezentate în **Figura 67**, rezultă că în polimerul $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{tart})\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (**21**) grupările carboxilat acționează monodentat, diferența $\Delta\nu$ fiind de 274 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^- = 1604\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^- = 1330\text{ cm}^{-1}$) în complex față de 213 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^- = 1603\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^- = 1390\text{ cm}^{-1}$) în compusul ionic, utilizat ca materie primă. Aceeași coordinare monodentată o prezintă și polimerul $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{tart})\cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**22**), diferența $\Delta\nu$ fiind de 251 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^- = 1604\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^- = 1353\text{ cm}^{-1}$).

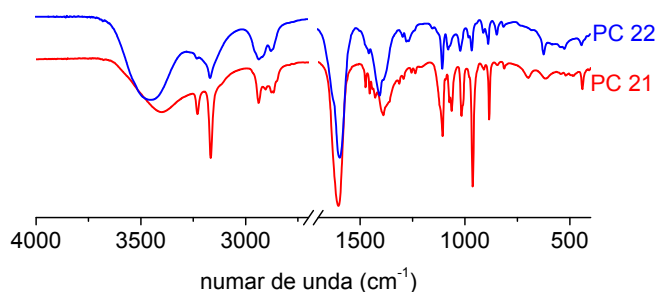
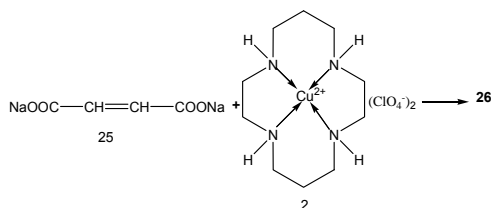


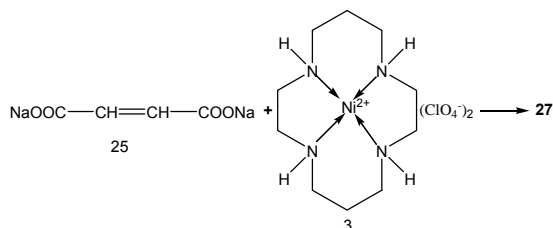
Figura 67. Spectrele IR ale polimerilor de coordinare **21** și **22**.

III.2.2. SINTEZA POLIMERILOR DE COORDINARE $[\{Cu(ciclam)(H_2O)_2\}(fum)\cdot 4H_2O\}_n$ (26) ȘI $[\{Ni(ciclam)(H_2O)_2\}(fum)\cdot 4H_2O\}_n$ (27)

Reacția $[Cu(ciclam)](ClO_4)_2$ (2), și $[Ni(ciclam)](ClO_4)_2$ (4), dizolvați în DMF, cu fumaratul de sodiu (25), dizolvat în apă, permite obținerea polimerilor de coordinare $[\{Cu(ciclam)(H_2O)_2\}(fum)\cdot 4H_2O\}_n$ (26) și $[\{Ni(ciclam)(H_2O)_2\}(fum)\cdot 4H_2O\}_n$ (27), conform Schemelor 36 și 37.



Schema 36. Schema de sinteză a compusului $[\{Cu(ciclam)(H_2O)_2\}(fum)\cdot 4H_2O\}_n$ (26)



Schema 37. Schema de sinteză a compusului $[\{Ni(ciclam)(H_2O)_2\}(fum)\cdot 4H_2O\}_n$ (27).

III.2.2.3. Structura cristalină și moleculară a polimerilor de coordinare 26 și 27 determinată prin difracție de raze X pe monocristal

În cationii complecși atomul de metal are o geometrie de coordinare octaedrică distorsionată. Pozițiile ecuatoriale sunt ocupate de cei 4 atomi de azot ai ligandului macrociclic, iar în poziții axiale atomul de metal este coordinat de molecule de apă (Figura 71).

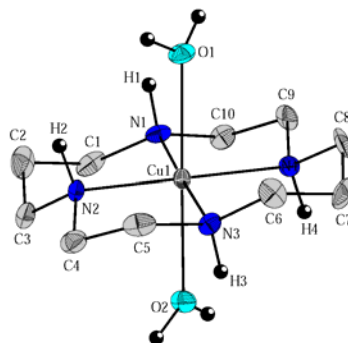


Figura 71. Reprezentare ORTEP a cationului complex $[Cu(ciclam)(H_2O)_2]^{2+}$ din complexul 26.

Lungimea legăturilor Cu-N [2,010(7) – 2,024(9) Å] este similară cu distanțele interatomice Cu-N observate în cationul similar din compusul [Cu(ciclām)(H₂O)₂](OAc)₂·2MeOH [2,012(2) / 2,018(2) Å]²²¹ sau în polimerul de coordinare [Cu(ciclām){H₂(1,2,4,5-btetc)}·H₂O]_n [2,006(2) – 2,032(2) Å]⁹⁴ în care atomul de cupru este coordinat de același azamacrociclu.

Coordinarea Cu²⁺ de către moleculele de apă în complexul **26** [Cu(1)–O(1) 2,456(9) Å, Cu(1)–O(2) 2,428(6) Å], în locul anionului acidului organic, reprezintă o comportare adesea întâlnită în cazul în care prezența apei nu este evitată, de ex. [Cu(ciclām)(H₂O)₂](OAc)₂·2MeOH,²²¹ Cu(ciclām)(H₂O)₂[(OOCPh)₂]·2H₂O sau [Cu(ciclām)(H₂O)₂](OOC₆H₄-Bu^t)₂.²²² Un fenomen similar se observă în cazul complecșilor [Cu(dap)₂(H₂O)₂](1,5-nds)·2H₂O și [Cu(N,N'-men)₂(H₂O)₂](1,5-nds)·H₂O (unde dap = 2,3-diaminopropan, N,N'-men = N,N'-dimetiletilendiamina), în care se pare că grupa voluminoasă SO₃⁻ nu se poate apropia de Cu²⁺ din motive sterice.¹³⁸

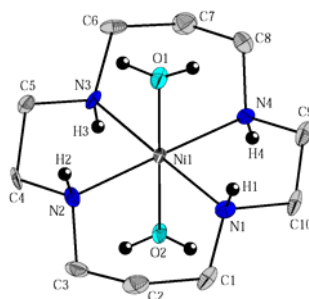


Figura 72. Reprezentare ORTEP a cationului complex [Ni(ciclām)(H₂O)₂]²⁺ din complexul **27**.

Considerații similare sunt valabile și în cazul cationului complexului **27** (**Figura 72**). Distanțele Ni-N în acest cation [2,042(6) – 2,084(6) Å] sunt comparabile cu cele observate în cationul similar din compușii [Ni(ciclām)(H₂O)₂]Cl₂·4H₂O [2,065(3) / 2,072(2) Å]²²³ sau [Ni(ciclām)(H₂O)₂]₃(1,3,5-btc)₂·24H₂O [2,057(3) / 2,069(4) Å].⁵⁴

O investigație atentă a cristalului compusului **26** dezvăluie o rețea complexă de legături de hidrogen / contacte oxigen-hidrogen (mai scurte decât suma razelor van der Waals, [$\Sigma r_{vdw}(O,H)$ 2,60 Å]²²⁵ care implică anionul fumarat, moleculele de apă și atomii de hidrogen de la atomii de azot ai macrociclului ciclām (**Figura 73**).

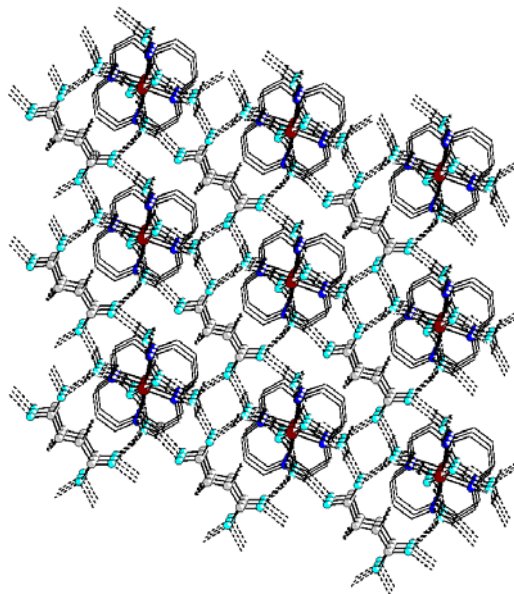
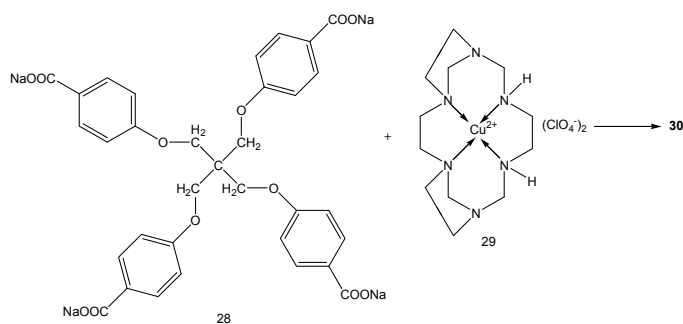


Figura 73. Rețea 3D realizată prin legături de hidrogen în cristalul complexului **26**
[C - gri, O - cian, N - albastru, Cu²⁺ - brun, H – negru]

III.2.3. SINTEZA POLIMERULUI DE COORDINARE

[{Cu(hatco)}₂(tcm)·11H₂O]_n (30**)**

Reacția de autosamblare a Cu(hatco)(ClO₄)₂ cu Na₄tcm în DMF/H₂O (1:1, v/v) care a condus la obținerea polimerului de coordinare [{Cu(hatco)}₂(tcm)·11H₂O]_n (**30**) este prezentată în **Schema 38**.



Schema 38. Schema de sinteză a polimerului [{Cu(hatco)}₂(tcm)·11H₂O]_n (**30**).

III.2.3.3. Structura cristalină și moleculară a polimerului de coordinare **30** determinată prin difracție de raze X pe monocristal

Dintre cei 6 atomi de azot ai macrociclului doar patru sunt coordinați la atomul de metal (**Figura 76**) formând planul ecuatorial al unui octaedru foarte distorsionat ale cărui poziții axiale sunt ocupate de atomi de oxigen de la doi liganzi anionici organici diferiți

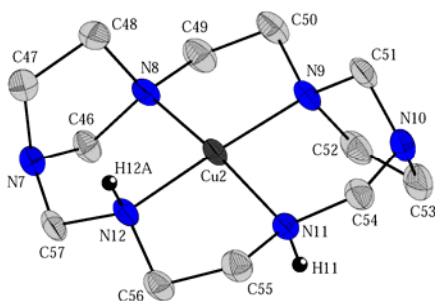


Figura 76. Reprezentare ORTEP a fragmentului $[\text{Cu}(\text{hatco})]^{2+}$ din complexul **30**.

Lungimea legăturilor Cu-N [2,002(4) – 2,032(4) Å] este similară cu distanțele interatomice Cu-N observate în complexul molecular $[\text{Cu}(\text{hatco})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1,992(5) – 2,036(8) Å].²²⁷ în care atomul de cupru este coordonat de același azamacrociclu. Este de remarcat asimetria pronunțată a legăturilor Cu-O din pozițiile axiale în cazul ambelor fragmente octaedrice independente: Cu(1)–O(2) 2,304(3) Å / Cu(1)–O(12) 3,489(3) Å, respectiv Cu(2)–O(5) 2,300(3) Å / Cu(2)–O(9) 3,046(4) Å.

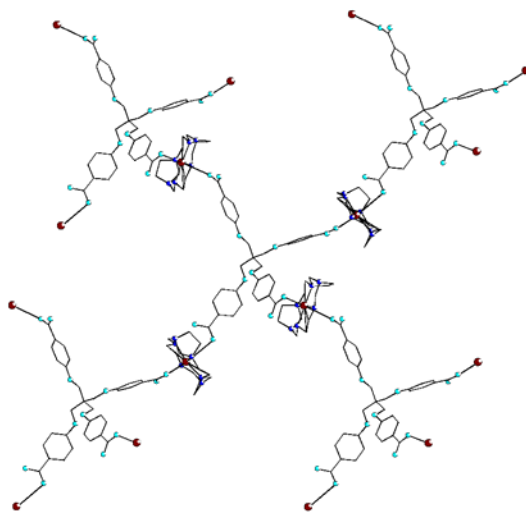


Figura 77. Rețea 3D realizată în cristalul polimerului de coordinare **30**
[C - gri, O - cian, N - albastru, Cu^{2+} - brun]

Coordinarea în punte tetrametalică a tetraanionului acidului organic a mai fost întâlnită în cazul polimerului de coordinare $[\text{Ni}_4(\text{ciclám})_4(\text{tcm})_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 20\text{H}_2\text{O}]_n$.⁹⁹

Surprinzător, deși grupările carboxilate sunt coordonate printr-un singur atom de oxigen la atomul de cupru, lungimea legăturilor carbon-oxigen în unitatea $-\text{CO}_2^-$ este similară, ceea ce ar sugera o delocalizare pronunțată a sarcinii negative. O explicație ar putea fi realizarea de legături de hidrogen puternice în care sunt implicate molecule de apă. Din păcate, dezordinea la nivelul acestor molecule în polimerul de coordinare **30** împiedică un studiu detaliat al rețelei 3D în care sunt implicate și legăturile de hidrogen realizate de moleculele de apă. Rețeaua 3D realizată în cristalul polimerului de coordinare **30** este prezentată în **Figura 77**.

III.4 1. CARACTERIZAREA POROZITĂȚII ȘI A SUPRAFEȚEI SPECIFICE ALE POLIMERILOR DE COORDINARE CU GRUPĂRI SULFONICE PREPARAȚI

Din măsurătorile de suprafață specifică a rezultat că din polimerii de coordinare preparați în lucrarea de față, ce conțin azo-coloranți sulfonați, numai 4 prezintă porozitate și anume PC **9**, **10**, **13**, **14**. În cele ce urmează se prezintă caracterizarea porozității și suprafeței specifice a PC **13**.

Izotermele de adsorbție a azotului ale probelor studiate au fost măsurate volumetric la 77 K după degazare la 200 °C timp de trei ore.

Porozitatea polimerului de coordinare $[\{\text{Ni}(\text{ciclám})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**13**) s-a studiat prin adsorbția-desorbția N_2 prin metoda volumetrică. Izotermele de adsorbție-desorbție prezentate în **Figura 88** sunt de tip I (Langmuir), caracterizate printr-o pantă abruptă în domeniul p/p_0 relativ scăzut, urmat de un platou datorat umplerii microporilor.

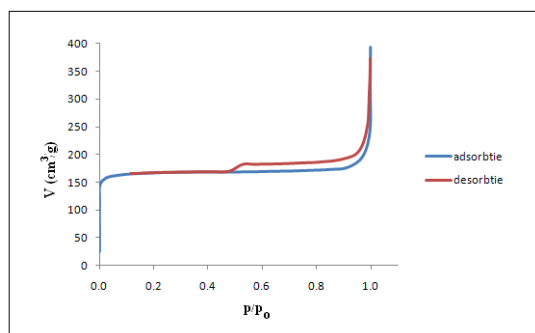


Figura 88. Izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 în polimerul de coordinare **13**.

Izotermele prezintă o histereză de tip H_4 caracteristică adsorbenților microporoși cu pori de formă lungă și îngustă (slit shaped pores).¹⁸⁴ Bucla histerezei de tip H_4 se închide la

o presiune de echilibru apropiată de presiunea de saturație. În astfel de situații se pare că poziția izotermei de desorbție depinde de maximul atins de presiune înainte de începerea desorbției. Din datele de fizisorbție s-au obținut valori de 626 m²/g pentru S_{BET} și de 736 m²/g pentru S_L și valoarea de 0,38 cm³ /g pentru volumul specific al porilor.

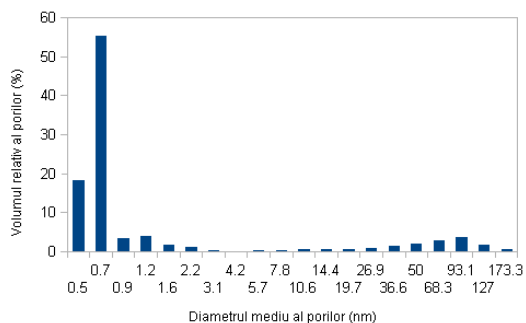


Figura 89. Distribuția porilor în polimerul de coordinare **13**

Distribuția porilor în polimerul de coordinare **13** redată în diagrama din **Figura 89**, arată că 84% din pori au dimensiuni în domeniul microporilor. Cu cât dimensiunile porilor sunt mai mici, cu atât energia de adsorbție este mai mare deoarece vecinătatea pereților intensifică interacțiunile adsorbat/adsorbent scăzând și presiunea relativă la care se produce umplerea lor.

III.5 CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚII DE SENZOR DE UMIDITATE ALE POLIMERILOR DE COORDINARE PREPARAȚI

În literatură au fost prezentate puține studii legate de senzorii de umiditate care folosesc semiconductori organici. Investigații legate de colorantul portocaliu (Orange Dye, OD) semiconductor organic de tip p, pentru aplicații ca și senzor de umiditate au fost realizate de Moiz și colab.^{208,209} Un alt colorant care a fost studiat ca și senzor de umiditate a fost roșu de metil utilizându-se o celulă formată din Ag/roșu de metil/ Ag.²¹⁰ Acești coloranți sunt solubili în apă și nu pot fi utilizați la detectarea unor concentrații mari de apă.

Ftalocianina de nichel a fost și ea studiată ca și senzor de umiditate²¹¹ fiind insolubilă în apă și stabilă termic, a cărui film subțire poate fi depus prin evaporare termică fără disociere.^{212, 213}

Încurajați de aceste rezultate am încercat să vedem dacă polimerii de coordinare cu coloranți azo pot prezenta astfel de proprietăți. Dintre toți polimerii studiați doar polimerul $[\{Cu(\text{ciclám})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6H_2O]_n$ (**5**) care asemănător ftalocianiniei de nichel este practic insolubil în apă, a prezentat proprietăți care îl recomandă pentru utilizarea lui drept senzor de umiditate.

Polimerul $[\{Cu(ciclam)\}_3(trt)_2 \cdot 6H_2O]_n$ (**5**) a fost pastilat în forme cilindrice cu diametrul de 10 mm și grosimea de 0,3 mm. Pastilarea s-a efectuat la presiunea de 100 atm cu ajutorul unei instalații utilizate în mod uzual în la prepararea pastilelor în analizele IR și Raman. În urma acestei operații nu s-au observat modificări structurale ale acestuia, spectrele de difracție X, IR și Raman confirmând acest aspect. Pentru a sesiza proprietățile de conductivitate ale compusului sintetizat (acceptând apriori că acesta prezintă izotropie în faza de volum a comprimatului) s-a urmărit variația rezistenței pastilei cu temperatura în domeniul de temperatură $[-130\text{ }^\circ\text{C}, +19\text{ }^\circ\text{C}]$.

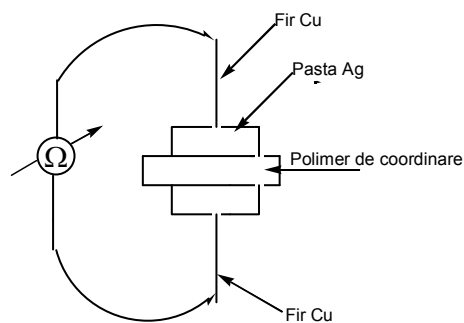


Figura 98

Pe suprafețele circulare ale pastilei s-au lipit cu pastă conductivă de Ag, firele conductoare de Cu cu rezistență specifică redusă (vezi **Figura 98**). După această etapă montura a rămas în etuvă la temperatura camerei timp de 72 de ore. Acest interval a fost necesar pentru realizarea ranforsării conexiunilor dar și evitării unei migrări masive a ionilor de Ag în structura de substrat. Măsurătorile de rezistență și temperatură s-au efectuat cu ajutorul unui multimetru electronic UT60 A conectat la calculator. Precizăm că traductorul de temperatură a fost atașat de proba pastilată la interfața metal (Ag) /compus organic.

Proba a fost imersată inițial în azot lichid iar apoi extrasă din acesta și expusă în atmosfera din laborator. Nu s-au observat deteriorări ale conexiunilor și nici fisuri în eșantion. În determinările preliminare, în absența termostatării la temperaturi scăzute, experimentele au urmărit modificarea în timp a temperaturii la suprafața de contactare a probei și variația în timp a rezistenței probei, în imersie și în atmosfera din laborator. Din aceste date s-a configurat dependența rezistenței probei funcție de temperatură.

Analizând dependența temperatură/timp se constată că apare o modificare rapidă a temperaturii interfeței metal/compus organic imediat după extragerea probei din azot lichid și expunerea în atmosfera din laborator, intervalul de timp în care are loc această modificare deși redus nu afectează eșantionul. Fenomenul este reversibil la imersia probei în azot lichid.

Rezistența probei suferă o modificare dramatică de la valoarea de 150 MΩ la valoarea de 1.98 MΩ în intervalul de timp în care are loc tranziția de temperatură de la azot lichid la mediul din laborator, inițial (12 s), după care urmează o creștere relativ lentă (500 s) a rezistenței probei până la valoarea de 60 MΩ urmată de o revenire bruscă (15 s) la valoarea de 150 MΩ.

Modificările dramatice ale rezistenței au loc în intervalul (-10 °C, +20 °C) în jurul valorii de 0 °C, respectiv 18 °C, caracteristica rezistență–temperatură având forma unei funcții treaptă în primul interval de temperatură. Inspecția vizuală a eșantionului în timpul desfășurării experimentelor a pus în evidență apariția unui condens care se datorează, probabil, prezenței apei din atmosfera laboratorului.

În mod obișnuit conductivitatea probei la temperatura camerei se datorează contribuției concertate date de rezistența cristalitelor de compus organic și rezistența barierelor intercristalite. Evident rezistența barierelor la contactul cristalitelor are o valoare mult mai mare decât cea cristalitelor, fapt care ar explica rezistența ridicată a probei la măsurători în curent continuu. Modificarea dramatică a rezistenței în jurul valorii de 0 °C s-ar putea explica prin faptul că rezistența barierelor intercristalite este mult micșorată de prezența moleculelor de apă. Conductivitatea probei este astfel datorată atât variației de temperatură cât și variației barierelor intercristalite (variație gestionată de umiditate).

Comportarea de tip treaptă a eșantionului la modificări de temperatură în intervalul amintit ar putea servi la construcția unor dispozitive funcționale electronice care să funcționeze ca detectori de umiditate la temperaturi de zecimi de grade în jurul valorii de 0 °C.

IV. CONCLUZII

1. Au fost sintetizați șaptesprezece noi polimeri de coordinare (**5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 22, 24, 26, 27** și **30**) utilizând ca materii prime $[M(\text{ciclám})(\text{ClO}_4)_2]$ ($M = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; ciclám = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan), $[\text{Cu}(\text{hatco})(\text{ClO}_4)_2]$ (hatco = 1,3,6,8,11,14-hexaazatriciclooctadecan), coloranți azo sulfonați și carboxilați alifatici și aromatici.
2. Datorită faptului că polimerii de coordinare pe bază de liganzi azo sulfonat prezintă slabe proprietăți de creștere de monocristale nu s-a reușit obținerea acestora, motiv pentru care datele cristalografice ale acestor polimeri au fost determinate prin intermediul difracției de raze X pe pulbere. Majoritatea polimerilor de coordinare pe bază de liganzi azo sulfonat sunt cristalini, cu excepția compușilor **16, 18** și **19** care sunt amorfi. În cazul polimerilor de coordinare pe bază de liganzi carboxilat s-au obținut monocristale pentru compușii **26, 27** și **30**. Pentru polimerii de coordinare **21, 22** și **24** structura cristalină a fost determinată de asemenea prin difracție de raze X pe pulbere.
3. Toți polimerii de coordinare noi preparați au fost studiați prin analiză termogravimetrică (TGA-DSC). Prin această metodă s-a putut face diferențiere între apa oaspete și cea de cristalizare.
4. Datorită simetriei moleculare, vibrația de deformare a grupării N=N prezintă o bandă intensă și caracteristică în spectroscopia Raman, dificil de observat în spectrele de vibrație IR. În cazul când polimerii de coordinare contin liganzi azo sulfonat substituiți nesimetric (**5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 21, 22**), un singur ciclu aromatic fiind substituit cu o grupare OH- sau NH-, se produce o schimbare a dipolmentului, determinând activarea acestei vibrații în IR. Banda intensă observată la aproximativ 1360 cm^{-1} în spectrul Raman și cea de intensitate scăzută la 1366 cm^{-1} din spectrul IR, se pot atribui vibrației de deformare a grupării azo. În mod normal vibrația de deformare a acestei grupari apare în IR în domeniul $1380\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$. Deplasarea semnificativă a acestor frecvențe observate în cazul polimerilor de coordinare cu coloranți azo sulfonici poate fi explicată printr-o conjugare mai intensă a electronilor π delocalizați în sistemul aromatic. Când polimerii de coordinare care conțin gruparea azo sunt substituiți simetric (**18** și **19**), momentul de dipol devine nul, iar gruparea azo nu mai este activă în IR.

5. Analiza spectrelor IR și Raman susține prezența formei NH în polimerii de coordinare azo sulfonați, dovedind existența în amestec a formei ceto-hidrazonice alături de forma azo.
6. Pentru polimerii de coordinare **21**, **22** și **24** modul de coordinare al ligandului carboxilat a fost determinat pe baza spectrelor IR, respectiv diferenței $\Delta\nu$ dintre valorile ν_{as} și ν_s ale grupărilor carboxilat în polimeri și acelea ale carboxilaților ionici. S-a putut astfel sugera că în acești polimeri de coordinare anionii carboxilat interacționează direct cu ciclamații de Cu^{2+} și Ni^{2+} , coordinând acești cationi într-o manieră monodentată.
7. În cazul polimerilor de coordinare **26** și **27** anionii fumarat nu interacționează cu ionul metalic al cationului complex $[\text{M}(\text{ciclam})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). În schimb moleculele de apă coordonează preferențial Cu^{2+} sau Ni^{2+} în prezența co-solvenților (DMF). Modul de coordinare al grupărilor carboxilat ale fumaratului depinde în mare măsură de prezența unor interacțiuni de tipul legăturilor de hidrogen, care conduc la formarea de polimeri de coordinare. Acești polimeri de coordinare pot fi un bun model pentru înțelegerea naturii interacțiunilor moleculare între $[\text{M}(\text{ciclam})]^{2+}$ și grupările carboxilat, ca și a importanței prezenței legăturilor de hidrogen în formarea polimerilor de coordinare.
8. Polimerul de coordinare **30** formează o rețea 3D. Dintre cei 6 atomi de azot ai macrociclului doar patru sunt coordinați la atomul de metal, formând planul ecuatorial al unui octaedru foarte distorsionat ale cărui poziții axiale sunt ocupate de atomi de oxigen de la doi liganzi anionici organici diferiți. Este de remarcat asimetria pronunțată a legăturilor Cu-O din pozițiile axiale în cazul ambelor fragmente octaedrice independente: Cu(1)–O(2) 2,304(3) Å / Cu(1)–O(12) 3,489(3) Å, respectiv Cu(2)–O(5) 2,300(3) Å / Cu(2)–O(9) 3,046(4) Å.
9. Au fost efectuate investigații pentru determinarea naturii coordinării centrului metalic din cationi complecși $[\text{M}(\text{ciclam})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) de către carmoizină utilizând metoda de calcul DFT. Pentru aceasta a fost utilizat un *sistemul model* construit din doi anioni mesilat și cationul $[\text{M}(\text{ciclam})]^{2+}$. În cazul complexului de Ni^{2+} sunt favorizate geometriile *singlet* și *triplet*, în acord cu configurația electronică $3d^84s^0$. În cazul complexului de Zn^{2+} este favorizată din punct de vedere energetic doar starea *singlet*, având configurația electronică $3d^{10}4s^0$, starea *triplet* fiind interzisă.
10. Ariile suprafețelor BET ale polimerilor de coordinare sunt de 683 m²/g pentru compusul **13**, 536 m²/g pentru **14**, 319 m²/g pentru **10** și 252 m²/g pentru **9**. Ceilalți noi complecși preparați nu au prezentat porozitate permanentă. Suprafețele specifice ale complecșilor

obținuți sunt comparabile cu valoarea de 560 m²/g care aparține polimerului $[\{\text{Ni}(\text{tame})\}(\text{bpdes})]_n$, precum și cu acelea ale unor polimeri de coordinare ce conțin aza macrociclu (de exemplu 817 m²/g pentru $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{bpydc})]_n$ și 691 m²/g pentru $[\{\text{Ni}(\text{MeN}_6)(\text{bpdc})\}_3]_n$. Ariile suprafețelor BET ale polimerilor de coordinare cu carboxilați sunt mult mai mici, de exemplu 39 m²/g pentru **21** și doar 9 m²/g pentru **24**.

11. Au fost studiate și proprietățile de senzori de umiditate ale polimerilor sintetizați. Dintre toți polimerii studiați numai polimerul de coordinare **5** a prezentat asemenea proprietăți.

VI. BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Hibuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, *32*, 1221.
2. B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5962.
3. M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1725.
4. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 276.
8. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705.
10. E. Coronado, J. R. Galan-Maskaros, C. J. Gomez-Garcea, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, *408*, 447.
11. O. Kahn, *Accounts Chem. Res.*, **2000**, *33*, 645.
12. B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl S. Hariharan, M.J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2821.
13. D. B. Mitzi, C. A. Field, W. T. A. Harrison, A. M. Guley, *Nature*, **1994**, *369*, 467.
14. W. Lin, L. Ma, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11249.
15. N. L. Rosi, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Eckert, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Science*, **2003**, *300*, 1127.
16. R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 428.
17. K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6834.
18. O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 295.
19. J. Seo, D. -M. Whang, H. -Y. Lee, *Nature*, **2000**, *404*, 982.
20. T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4793.
21. M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature*, **2000**, *406*, 970.
22. J. A. Real, E. Andrés, M. Muños, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265.
23. L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2763.
24. O. R. Evans, W. Lin, *Chem Mater.*, **2001**, *13*, 2075.
25. B. H. Hong, S. C. Bae, C. W. Lee, S. Jeong, K.S. Kim, *Science*, **2001**, *294*, 348
26. P. H. Dinolfo, J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3113.
27. L. Pan, K. M. Adams, H. E Hernandez., X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. J. Kaneko, *Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3062.
28. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5666.
29. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan. *Chem. Commun.*, **2003**, 2976.

30. L. Pan, M. B. Sander, X. Y. Li, J. Huang, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1308.
31. A. M. Seayad, D. M. Antonelli, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 765.
44. S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4222.
48. M. P. Suh, H. R. Moon, *Advanced Inorg. Chem.*, **2007**, *59*, 39.
49. M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1007.
54. H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1405.
99. H. Kim, M. P. Suh, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 810.
135. C. H. Chen, C. Ken, J. Cai, C.-Z. Liao, X.-L. Feng, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4967.
136. C. H. Can, C.-H. Chen, J.-S. Zhou, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *19*, 81.
137. P. V. Bernhardt, T. E. Dyahningtyas, S. C. Han, J. M. Harrowfield, I. C. Kim, Y. Kim, G. A. Koutsantonis, E. Rukmini, P. Thurey, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 869.
138. J. Cai, C.-H. Chen, C.-Z. Liao, J.-H. Yao, X.-P. Hu, X.-M. Chen, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 1137.
139. X. Ribas, D. MasPOCH, K. WurSt, J. Veciana, C. Rovira, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5383.
140. A. J. Shunbnell, E. J. Kosnic, Ph. Squattrito, *Inorg.Chim. Acta*, **1994**, *216*, 101.
141. S. E. Forest, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 217; W. H. Ojala, E. A. Sudbeck, L. K. Lu, T. I. Richardson, R. E. Lovrien, *Acta Crystallogr.*, *C50*, **1994**, 1615; C. F. J. Faul, M. Antonietti, W. Massa, *Acta Crystallogr.*, *E60*, **2004**, 1769.
142. W. H. Ojala, L. K. Lu, K. E. Albers, W. B. Gleason, T. I. Richardson, R. E. Lovrien, E. A. Sudbeck, *Acta Crystallogr. B50*, **1994**, 684.
143. L. Kisong, H. Wang, J. Vhen, Zh. Wabg, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *58*, 105.
144. K. Wojciechowski, S. Jerzy, *Dyes and Pigments* **2000**, *44*, 137.
145. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, New York, **1980**.
146. N. Peica, Dissertation, Vibrational spectroscopy and density functional theory calculations on biological molecules, Würtzburg, **2006**.
147. a/ M. R. Almeida, R. Stephani, H. F. Dos Santos, L. F. C. De Oliveira, *J. Phys. Chem.A* **2010**, *114*, 526.
 b/ N. Biswas, S. Umpatathy, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5555.
 c/ H. F. Dos Santos, L. F. C. De Oliveira, S. O. Dantas, P. S. Santos, W. B. De Almeida, *Int. J. Quant. Chem.*, **2000**, *80*, 1076.

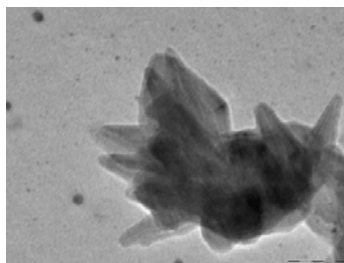
148. J. Dinda, U. Ray, G. Mostafa, T. H. Lu, A. Usman, I. A. Razak, S. Chantrapromma, H. K. Fun, C. Sinha, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 247.
149. U. S. Ray, G. Mostafa, T. H. Lu, C. Lu, C. Sinha, *Crystal Engineering* **2002**, *5*, 95.
150. P. Byabartta, S. Jasimuddin, B. K. Ghosh, C. Sinha, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1415.
151. T. H. Lu, T. K. Misra, P. C. Lin, F. L. Liao, C. S. Chung, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 535.
152. F. R. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, **1987**, S1.
153. J. Dinda, K. Bag, C. Sinha, G. Mostafa, T. H. Lu, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1367.
174. N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, sixth ed., John Wiley & Sons Publishers, New Jersey, **2009**.
184. J. Y. Lee, J. Jagiello, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2527.
208. S. A. Moiz, S. Kh. Karimov, N. D. Gohar, *Euroasian Chemico-Technological Journal*, **2004**, *6*, 179.
209. S. A. Moiz, M. M. Ahmed, S. Kh. Karimov, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2005**, *44*, 1199.
210. Zubair, M. H. Sayyad, M. Saleem, S. Kh. Karimov, M. Shah, *Physica E: Low-dimensional System and Nanostructures*, **2008**, *41*, 18.
211. Shah, M. H. Sayyad, S. Kh. Karimov, *World Academy of Science, Engineering. and Technology*, **2008**, *43*, 392.
212. K.Y. Law, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 449.
213. R. Taguchi, T. Cobayashi, J. Muta, *J. Mater, Sci. Lett.*, **1994**, *13*, 1320.
221. T. M. Hunter, I. W. McNae, X. Liang, J. Bella, S. Parsons, M. D. Walkinshaw, P. J. Sadler, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, 2288.
222. L. F. Lindoy, M. S. Mahinay, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Coord. Chem.*, **2003**, *56*, 1203.
223. K. Mochizuki, T. Kondo, *Inorg.Chem.*, **1995**, *34*, 6241.
225. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
227. S.-L. Ma, Y. Ma, S. Ren, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, *Struct. Chem.*, **2008**, *19*, 329.

Anexa 1

Imagini TEM ale cristalelor unor complecși sintetizați. Scala imaginii TEM este dată în paranteză.



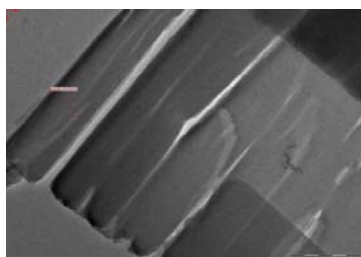
PC 5; (20nm)
 $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$



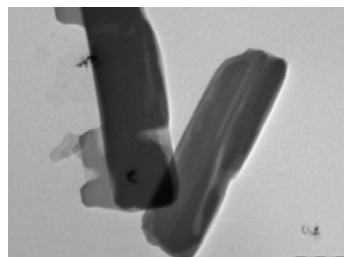
PC 6; (50nm)
 $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{trt})_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}]_n$



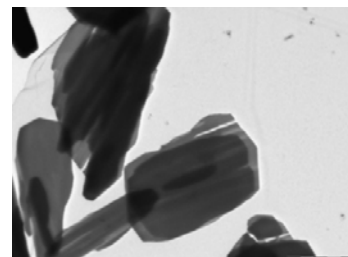
PC 10; (2μm)
 $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{crmz})]_n$



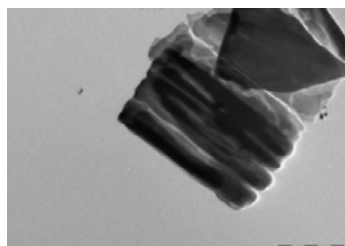
PC 12; (500nm)
 $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}]_n$



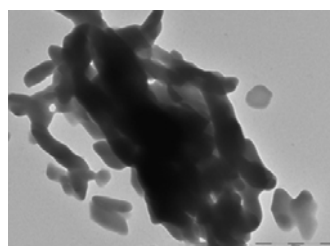
PC 13; (500nm)
 $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$



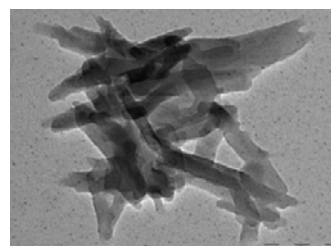
PC 14; (500nm)
 $[\{\text{Zn}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]_n$



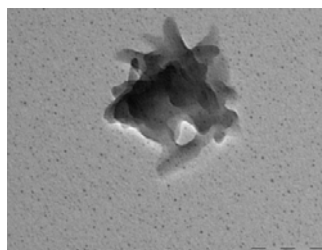
PC 12; (1μm)
 $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})\}_3(\text{amrt})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}]_n$



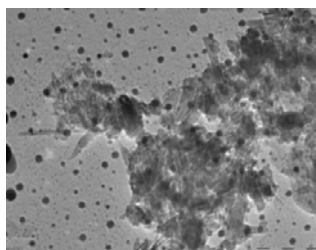
PC 16; (500nm)
 $[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{ssyw}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$



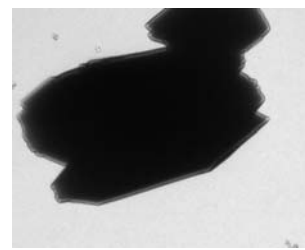
PC 18; (100nm)
 $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{rcg})]_n$



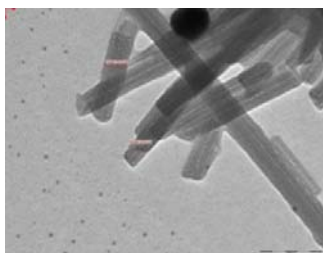
PC 19; (100nm)
 $[\text{Zn}(\text{ciclam})(\text{rcg})]_n$



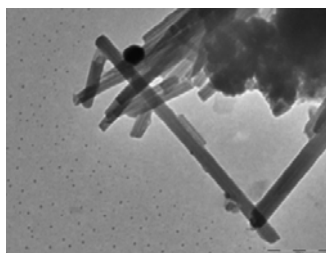
PC 27; (100nm)
 $[\{\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{fum}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$



PC 26; (500nm)
 $[\{\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{fum}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$



PC 30; (100nm)
 $[\{\text{Cu}(\text{hatco})\}_2(\text{tcm}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}]_n$



PC 30; (200nm)
 $[\{\text{Cu}(\text{hatco})\}_2(\text{tcm}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}]_n$

Lucrări publicate

1. **M. Vlassa**, G. Borodi, A. Biris, G. Blanita, M. Vlassa, C. Silvestru, Characterization by vibrational spectroscopy of coordination polymers obtained from Cu^{II}, Ni^{II} and Zn^{II} cyclam perchlorate and amaranth, *Rev. Roum. Chim.*, **2011**, *acceptată, în curs de tipărire*.
2. **M. Vlassa**, G. Borodi, G. Blănița, I Cojocar, M. Vlassa, C. Silvestru, Synthesis and characterization of coordination polymers prepared from Cu^{II} and Ni^{II} cyclam perchlorate and carmoisine *Cent. Eur. J. Chem.*, **2011** 9(2), 224-231 DOI: 10.2478/s11532-010-0141-9.

Lucrări publicate în rezumat în volumele unor manifestări științifice în țară.

M. Vlassa, C. Silvestru G. Borodi, M. Vlassa, **Characterization by thermogravimetric and crystallographic methods of $\{[Cu^{II}(\text{cyclam})(H_2O)_2](\text{fumarate})(H_2O)_4]\}_n$ and $\{[Ni^{II}(\text{cyclam})(H_2O)_2](\text{fumarate})(H_2O)_4]\}_n$ Coordination Polymers** 17 ISSS News and Beauty in Separation Sciences, *International Symposium on Separation Science, CEGSS, September 5th-9th, 2011, Cluj-Napoca*, Book of Abstracts ISBN 978-973-133-981-8 p.135, <http://www.17issycluj2011.org>

M. Vlassa, G. Borodi, A. Biriș, A. Bende, G. Blănița, D. Lupu, M. Vlassa, C. Silvestru. **Synthesis and Characterization of Coordination Polymers Obtained from Cu^{II} and Ni^{II} Cyclam Perchlorate and Carmoisine**, *ICOSECS 7, Chemistry-Beauty and Application, International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, September 15th-17th, 2010, Bucharest*, Book of Abstracts ISBN 978-973-748-512-0 p.204, <http://www.icosecs7.upb.ro>(Comunicare orală)